Ueber die Konstitution des Morphothebains.

Synthese des beim Abbau von Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthrens.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

Georg Knöffler

aus Berlin.

Tag der Promotion: 12. August 1911.

328

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0083

Theoretischer Teil.

Aus Thebain $C_{19}H_{21}NO_3$ können durch Erhitzen mit Salzsäure zwei einander isomere Produkte der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$ erhalten werden, von denen das eine, das Thebenin nach Hesse[1] bei Anwendung von verdünnter, das andere, das Morphothebain nach Roser und Howard[2] bei Anwendung von konzentrierter Halogenwasserstoffsäure entsteht.

Beide Verbindungen gewannen erhöhtes Interesse, als Freund[3], sowie Knorr[4] die nahen Beziehungen des Thebains zum Morphium klarlegten und als es Knorr gelang, Thebenin und Morphothebain aus Morphin zu bereiten.

In eingehenden Untersuchungen stellte Freund[3] fest, daß diese Umwandlungsprodukte Derivate des Phenanthrens darstellen, und daß sie beide ein Methoxyl und zwei Hydroxyle enthalten. Er fand ferner die wichtige Tatsache, daß das Thebenin eine sekundäre Base darstellt, während das Morphothebain den tertiären basischen Charakter der Stammalkaloide aufweist.

Dieser Unterschied vermochte jedoch allein die Isomerie

---

1) Diese Annalen 86,186.

2. Ber. d. d. chem. Ges. 17,527 (1884).

3. Ber. d. d. chem. Ges. 36,1357 (1897); 32,168 (1899).

4. Ber. d. d. chem. Ges. 36,3074 (1903).

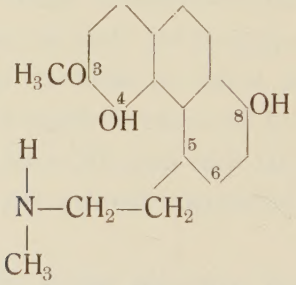
nicht genügend zu erklären. Sie ist vielmehr noch bedingt durch die verschiedene Stellung einzelner Substituenten am Phenanthrenkern. Dies trat am deutlichsten durch den von Knorr und Pschorr[5] durchgeführten Abbau des Thebenins und Morphothebains zutage, der zu zwei isomeren Trimethoxyphenanthrenkarbonsäuren führte.

verd. HCl Thebenin Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure I

Thebain

konc. HCl Morphothebain Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure II

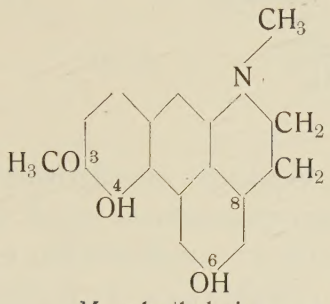
Bezüglich der Konstitution des Thebenins konnte Pschorr[6] gemeinsam mit Löwen und Zeidler vor einem Jahre die letzten Unsicherheiten beseitigen und den Nachweis für die folgende, bereits von Knorr und Hörlein[7] vorgeschlagene Formel bringen.



Thebenin

5. Ber. d. d. chem. Ges. 37,2780 (1904); 38,3153 (1905).
6. Diese Annalen 373,51 und 75 (1910).
7. Ber. d. d. chem. Ges. 40,3349 Anm. (1907).

Für das Morphothebain konnte folgende Formulierung als die wahrscheinlichste gelten[8]:



Morphothebain

Diese Vermutung findet durch die nachfolgenden Untersuchungen ihre Bestätigung.

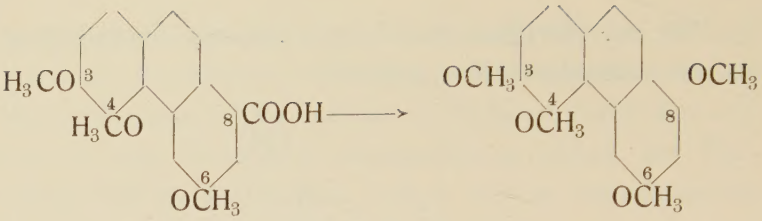
Die Konstitutionsbestimmung war von Pschorr und Rettberg[8] bereits in der Weise angebahnt worden, daß sie die hieraus erhaltene oben genannte Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure II nach der Methode von Kurtius in das zugehörige Amin verwandelt und dann den Aminorest durch Methoxyl ersetzt hatten.

$$C_{14}H_6(OCH_3)_3COOH \longrightarrow C_{14}H_6(OCH_3)NH_2 \longrightarrow C_{14}H_6(OCH_3)_4$$

Traf die hypothetische Formel für das Morphothebain zu, so mußte der Säure die Konstitution der 3, 4, 6 Trimethoxyphenanthren-8-karbonsäure und dem Endprodukt des Abbaus die Formel des 3, 4, 6, 8 Tetramethoxyphenanthrens zukommen.

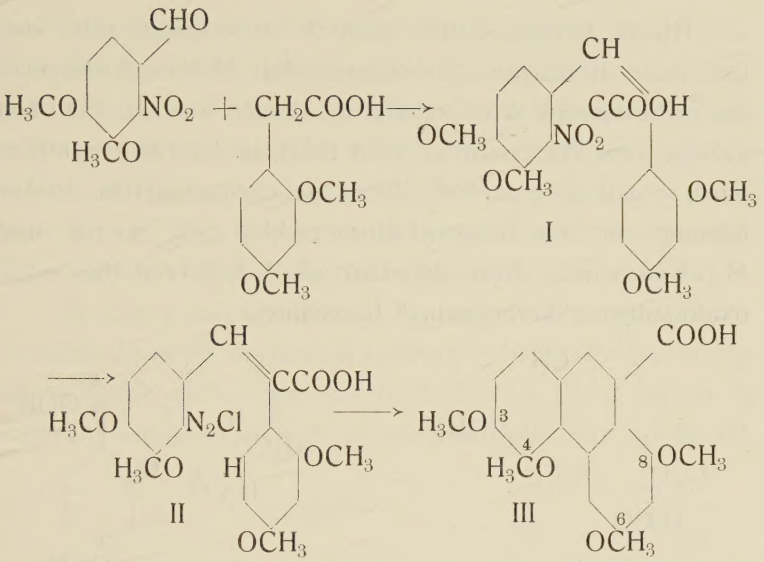
---

8. Vgl. Pschorr, diese Annalen 373,55 (1910).



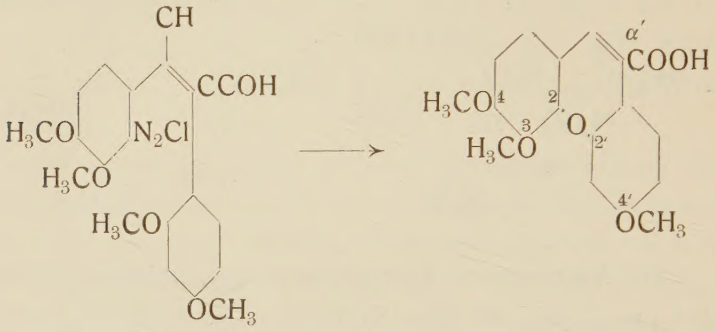
Der zum Vergleich durchgeführte Aufbau des 3, 4, 6, 8 Tetramethoxyphenanthrens ergab völlige Identität des synthetischen Produktes mit dem beim Abbau erhaltenen Tetramethoxyphenanthren.

Die Synthese beruht auf einer Verallgemeinerung der Phenanthrensynthese von Pschorr und schließt wie in den bisherigen analogen Fällen den Konstitutionsbeweis in sich. Als Ausgangsmaterialien dienten vic. o.-Nitrovanillinmethyläther und 2, 4 Dimethoxyphenylessigsäure, welch letztere aus dem Dimethyläther des Resorzylaldehyds erhalten worden war. Die Perkinsche Reaktion führte zunächst zum entsprechenden Nitrozimtsäurederivat (I), dessen Reduktion eine Aminosäure ergab, deren Diazoniumsalz (II) beim Verkochen die 3, 4, 6, 8 Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure (III) lieferte. Aus ihr konnte beim Erhitzen der Lösung in Eisessig unter Abspaltung von Kohlensäure das Tetramethoxyphenanthren gewonnen werden.



Die Ausbeuten an Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure sind nur gering, da diese Synthese nicht in allen Zwischenstadien einheitlich verläuft. So bildet sich beim Verkochen des Diazoniumsalzes in gleicher Menge mit der Phenanthrenkarbonsäure ein Produkt, das ebenfalls Säurecharakter besitzt, aber im Gegensatz zu ihr nur drei Methoxyle enthält. Von der nächstliegenden Vermutung, es sei beim Verkochen in saurer Lösung ein Methoxyl verseift worden, mußte Abstand genommen werden, da alle Versuche, ein Phenolhydroxyl nachzuweisen, erfolglos geblieben waren. Essigsäureanhydrid blieb ohne Einwirkung, die Methylierung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat führte wie die Veresterung in saurer Lösung zum Methylester der Säure, der unlöslich in Alkalien war, nur vier Methoxyle aufwies und beim Verseifen die Säure unverändert zurücklieferte.

Dieser Befund dürfte dadurch zu erklären sein, daß bei diesem Ringschluß das orthoständige Methoxyl und nicht das orthoständige Wasserstoffatom, dessen Austritt, wie oben gezeigt, zum Phenanthrenderivat führt, in Angriff genommen wird, so daß ein sauerstoffhaltiger Siebenring entsteht. In Anlehnung an den Nomenklaturvorschlag von Japp und Michie wurde diese Substanz als 3, 4, 4′ Trimethoxy-2, 2′ oxido-stilben-α′-karbonsäure[9] bezeichnet.



Analogien für die leichte Verseifbarkeit von Methoxyl liegen, wenn auch nicht beim System des Stilbens, so doch bei dem diesem nahestehenden Phenanthren vor. Es sei hier auf die leichte Bildung Methebenols, das ebenfalls einen Siebenring enthält, aus dem Methebeninmethyläther[10], und auf das gleich zu besprechende Verhalten der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure hingewiesen.

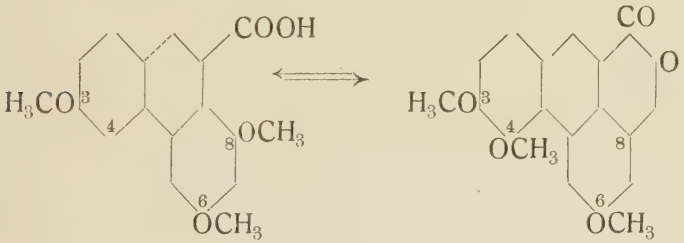
I. Bei dem vorerwähnten Erhitzen der Säure mit Eisessig werden nur etwa 10 % in der gewünschten Richtung

9. Soc. 83,281 Anm. 2 (1903); vergl. auch: Jacobsen-Stelzner (II. Auflage Meyer-Jacobson) Bd. I, Teil II, pag. 45.

10. Pschorr u. Massaciu, Ber. d. d. chem. Ges. 37,2780 (1904).

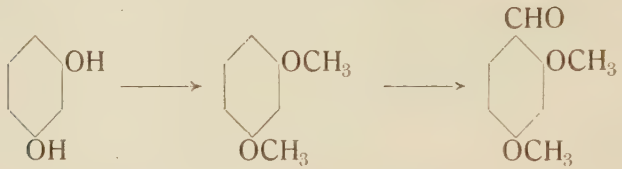
in Kohlendioxyd und Tetramethoxyphenanthren zerlegt. Das Hauptprodukt der Reaktion besteht aus einem äußerst schwerlöslichen Körper, der nur noch 3 Methoxyle enthält und unlöslich in wässerigen Alkalien ist. Durch alkoholisches Kali wird er dagegen beim Erwärmen gelöst und liefert dann bei der Methylierung in alkalischer Lösung den Methylester der 3, 4, 6, 8 Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß in dem schwerlöslichen Produkt das Lakton vorliegt, indem unter Verseifung eines Methoxyls — nur das in 8 stehende kann hierfür in Betracht kommen — eine innere Anhydrisierung erfolgt ist.



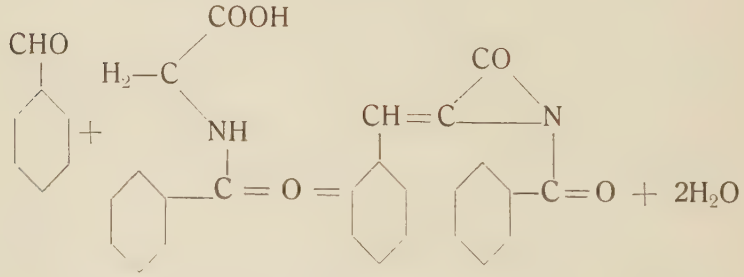
II. Versucht man dagegen, die Kohlensäure durch Destillation aus der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure zu entfernen, so geht neben geringen Mengen unveränderter Substanz ein in Alkalien unlösliches Produkt über, während ein erheblicher Teil verkohlt. Der in Alkalien unlösliche Teil des Destillates besteht aus dem Methyläther der Tetramethoxysäure. Auch hier kann die Alkylierung nur durch die Verseifung eines Teiles der angewandten Säure erfolgt sein, wie dies auch bei anderen mehrfach methoxylierten Phenanthrenkarbonsäuren wiederholt in analoger Weise beobachtet wurde.

Von den beiden Komponenten der Tetramethoxyphenylnitrozimtsäure wurde das o. v. Methylnitrovanillin nach dem schon oft angeführten Verfahren von Pschorr dargestellt. Dagegen wurde zur Darstellung der 1, 2, 4 Dimethoxyphenylessigsäure ein von Erlemeyer gefundener Vorgang zugrunde gelegt, der die Verwandlung der CHO-Gruppe in die CH_2-COOH-Gruppe gestattet. Der hierzu erforderliche Dimethoxyresorzylaldehyd wurde aus Resorzindimethyläther nach Gattermann mittels Salzsäure und Blausäure gewonnen.



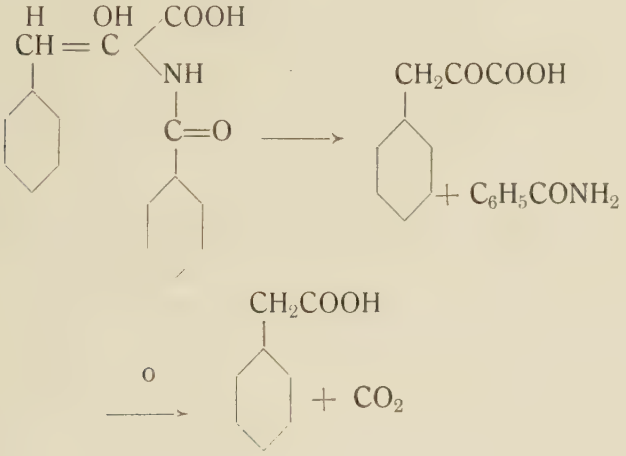
Die Erlenmeyersche Reaktion[11] gestaltet sich wie folgt.

Benzaldehyd liefert bei der Kondensation mit Hippursäure bei Gegenwart von essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (Perkin) ein inneres Anhydrid der Benzoylamido-Dimethoxyphenylessigsäure.



11. Diese Annalen 275, S. 3 und Ber. 1909, 1184—86.

Beim Erhitzen mit Alkalien geht das letztere zunächst in die Säure über, diese wird aber sofort unter Wasseranlagerung an die doppelte Bindung gespalten, indem sich einerseits Benzoesäure, andererseits Phenylbrenztraubensäure bildet. Durch Oxydation mit H_2O_2 erhält man dann aus dieser die Phenylessigsäure.



Die Ausbeuten an Dimethoxyphenylessigsäure, die mittels dieser Reaktion gewonnen wurde, waren durchaus befriedigend.

Experimenteller Teil.

1. Resorzindimethyläther.

110 g Resorzin werden in 800 ccm 10 % Natronlauge gelöst und in der Kälte unter Turbinieren durch allmähliche Zugabe von Dimethylsulfat methyliert. Nach der Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird ausgeäthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Aether verdampft. Das zurückbleibende Oel wird destilliert. Siedepunkt des Resorzindimethyläthers 214° korr. Ausbeute 80 % der Theorie.

2. 3, 4 Dimethoxy-1-benzaldehyd.

50 g Resorzindimethyläther werden in 150 ccm über Natrium getrocknetem Aether gelöst und zu der Lösung zunächst 50 g wasserfreie Blausäure hinzugegeben. Darauf wird unter Eiskühlung 5 Stunden lang trockene, gasförmige Salzsäure in das Gemisch eingeleitet und die breiartige Reaktionsmasse zur Vervollständigung der Abscheidung des Aldimids über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wird die ätherische Lösung abgegossen und das Aldimid erst mit etwas Aether, dann mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad verseift, wobei das ganze feste Produkt in Oel übergeht. Dann wird

abgekühlt, das noch nicht erstarrte Oel in Aether gelöst, dieser abgehoben und mit etwas wässriger Natronlauge gewaschen, wodurch etwa vorhandene Farbstoff bildende Beimengungen beseitigt werden. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wird aus Alkohol umkristallisiert. Die nadelförmigen Kristalle zeigen dann den richtigen Schmelzpunkt von 70—71° (korr.). Ausbeute 50—60%.

3. Inneres Anhydrid der Benzoylamino-Dimethoxyzimtsäure.

60 g Dimethoxybenzaldehyd, 64 g Hippursäure und 30 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 110 ccm Essigsäureanhydrid so lange erhitzt, bis die gelbe Masse vollständig erstarrt. Nach Durchwaschen mit wenig Alkohol wird gut abgenutscht und auf Tonteller gestrichen. Am folgenden Tage wird dann mit 1 Liter Wasser eine halbe Stunde gekocht und heiß filtriert. Das so erhaltene innere Anhydrid der Benzoylaminodimethoxyzimtsäure ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Es ist in Wasser auch in der Hitze fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich (ca. 1 : 50), leicht löslich in Benzol. Aus mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösungen kristallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 182° (korr.). Zur Analyse wurde erst aus Benzol, dann aus Alkohol umkristallisiert.

0,2021 g Subst.: 0,5187 g CO_2; 0,0892 g H_2O.

Für $C_{18}H_{15}NO_4$:

Ber.: C 69,86; H 4,90.

Gef.: C 70,00; H 4,94.

4. 3, 4 Dimethoxy-1-phenylbrenztraubensäure.

Durch mehrstündiges Kochen des Anhydrids mit der vierfachen Menge 10 proz. Natronlauge findet unter Ammoniakentwicklung die Zerlegung des Anhydrids unter Bildung der Dimethoxyphenylbrenztraubensäure statt. Diese läßt sich nach dem Ansäuern der Lösung nur unter großen Verlusten von der gleichzeitig bei der Spaltung entstehenden Benzoesäure trennen. Es ist zweckmäßig, die Isolierung der Brenztraubensäure zu umgehen und die alkalische Lösung direkt der Oxydation zu unterwerfen.

5. 2, 4 Dimethoxy-1-phenylessigsäure.

Auch die Darstellung dieser Säure in reinem Zustande bereitete große Schwierigkeiten. Nach verschiedenen Versuchen, die Trennung von der Benzoesäure durch Abblasen mit Dampf oder durch Kristallisation zu bewirken, erwies sich folgender Weg am vorteilhaftesten:

40 g des Anhydrids werden mit 300 ccm 10 proz. Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung (ca. 5 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 250 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd, säuert nach mehrstündigem Stehen an und äthert wiederholt aus. Nach dem Einengen der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung auf ca. 180 ccm kristallisiert nach längerem Stehen in Eis etwa die Hälfte der entstandenen Dimethoxyphenylessigsäure aus, die mit einem Gemisch von gleichen Teilen Aether und Petroläther gewaschen wird.

Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdampft und die im Rückstand enthaltene Dimethoxyphenylessigsäure

von der Benzoesäure durch Fraktionierung ihrer Ester getrennt. Zu diesem Zweck kocht man den Rückstand mit 150 ccm Alkohol und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden am Rückflußkühler und destilliert das in üblicher Weise isolierte Estergemisch. Das über 215° übergehende Destillat lieferte nach dem Verseifen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge, Ansäuern, Ausäthern und nach Kristallisation aus Aether den Rest der 2,4 Dimethoxyphenylessigsäure. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 50—60 % der Theorie. Der Schmelzpunkt der in Nadeln kristallisierenden Säure liegt bei 113° (korr.); sie ist leicht löslich in Aethyl- oder Methylalkohol, schwerer in Aether, fast unlöslich in Wasser.

0,1181 g Subst.: 0,2636 g CO_2; 0,0648 g H_2O.
Für $C_{10}H_{12}O_4$:
Ber.: C 61,19; H 6,18.
Gef.: C 60,88; H 6,14.

6. 2,4 dimethoxyphenylessigsaures Natrium.

50 g Dimethoxyphenylessigsäure werden in kaltem Methylalkohol gelöst und so lange mit wässeriger Natronlauge versetzt, bis neutrale Reaktion auftritt. Dann wird die Lösung verdampft und der Rückstand nach dem Pulvern im Vakuum bei 95° getrocknet. Ausbeute 55 g = 100 %.

(α)-2,4 Dimethoxyphenyl-2-nitro 3,4 Dimethoxyzimtsäure.

10 g dimethoxyphenylessigsaures Natrium werden mit der gleichen Menge vik. o-Nitrovanillinmethyläther verrieben

und mit 50 ccm Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 105—110° erhitzt, wobei mehrmals in der Hitze durchzuschütteln ist. Das beim Erkalten strahlig kristallisierende Reaktionsprodukt spült man mit 100 ccm heißem Wasser und etwas Eisessig in einen Fraktionierkolben und dampft bei 50—60° im Vakuum ein. Wird der erstarrende Rückstand mit 100 ccm verdünntem Ammoniak und Aether übergossen und durchgeschüttelt, so bleibt das in Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz der Tetramethoxyphenylnitrozimtsäure ungelöst, während alle Beimengungen (unveränderte Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte) teils vom Aether, teils vom wässrigen Ammoniak leicht aufgenommen werden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 25 ccm verdünntem Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz in Blättchen, die zur Weiterverarbeitung genügend rein sind. Die Ausbeute beträgt etwa 40% der Theorie.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure bildet gelbliche Blättchen oder Tafeln, die bei 232° (korr.) schmelzen. Sie sind wenig in Aether, leichter in heißem Alkohol löslich und unlöslich in Wasser.

0,2175 g Subst.: 0,4660 g CO_2; 0,0980 g H_2O.

Für $C_{19}H_{19}NO_8$:
Ber.: C 58,59; H 4,92.
Gef.: C 58,43; H 5,04.

Durch diese Art der Isolierung der Säure mittels des in kaltem Wasser schwer löslichen Ammoniumsalzes gelang es leicht, sie von einem ebenfalls hochschmelzenden Nebenprodukt zu trennen, das bis zu 5% entstand. Dieses Produkt,

das ebenfalls die Eigenschaften einer Säure besitzt, wurde dadurch isoliert, daß die ätherische Lösung zunächst von der Mutterlauge des Ammoniumzimtates abgehoben und diese nach dem Ansäuern von neuem mit Aether durchgeschüttelt wurde. Nach dem Trennen im Scheidetrichter wurde die ätherische Lösung dann mit Natriumsulfat getrocknet und bis zum Beginn der Ausscheidung von Kristallen auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wurde abgekühlt, der Kristallbrei abgenutscht und aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei die Verbindung in Form gelblicher Nadeln ausfiel. Sie ist dann vollkommen rein und zeigt den Schmelzpunkt 222° (korr.). Die Analyse macht es wahrscheinlich, daß hier eine Tetramethoxyphenyl d i nitrozimtsäure vorliegt.

0,3725 g Subst.: 0,7111 g CO_2; 0,1465 g H_2O.
Für $C_{19}H_{18}N_2O_{10}$:
Ber.: C 52,28; H 4,18.
Gef.: C 52,06; H 4,4.

7. (α)-2, 4 Dimethoxyphenyl-2-amino-3, 4 Dimethoxyzimtsäure.

Zu dem auf 98° erhitzten Reduktionsgemisch, das aus 14 g Eisensulfat, 35 ccm Wasser und 35 ccm konzentriertem Ammoniak bereitet wird, trägt man die warme Lösung von 3,2 g Nitrosäure in 70 ccm verdünnten Ammoniak allmählich ein und erhitzt auf dem Wasserbade noch etwa $^1/_2$ Stunde. Das vom Eisenschlamm befreite Filtrat wird stark abgekühlt, mit wenig Aether überschichtet und unter Kühlen vorsichtig unter Vermeidung eines zu großen Ueberschusses, da sonst das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat der Aminosäure

entstehen würde, mit verdünntem Chlorwasserstoff angesäuert. Beim Reiben fällt die Aminosäure feinkörnig aus, sie kristallisiert aus 15 Teilen Methylalkohol in gelben, bei 207—208° schmelzenden Würfeln.

0,1604 g Subst.: 0,3728 g CO_2; 0,0813 g H_2O.

Für $C_{19}H_{21}NO_6$:

Ber.: C 63,48; H 5,89.

Gef.: C 63,39; H 5,67.

Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

8. 3, 4, 6, 8-Tetramethoxyphenanthren-9-karbonsäure.

1 g Aminosäure vom Schmelzpunkt 207° wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst und unter Abkühlen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann werden unter Eiskühlung 4,5 ccm normale Nitritlösung hinzugegeben. Dabei färbt sich die Lösung rot, ohne daß eine Trübung oder ein Niederschlag auftritt. Jetzt werden noch 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 20 ccm Wasser hinzugefügt und das ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald tritt Stickstoffentwicklung auf, und die Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure fällt in Form flimmernder, schwach rötlich gefärbter Blättchen aus (die Mutterlauge wird, wie unten angegeben, auf ein Nebenprodukt verarbeitet). Diese werden warm abgenutscht, in Methylalkohol gelöst und mit etwas Wasser gefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 30% der Theorie. Die reine Säure ist in etwa 40 Teilen heißem Methylalkohol löslich.

0,1648 g Subst.: 0,4014 g CO_2; 0,0769 g H_2O.

Für $C_{19}H_{18}O_6$:
Ber.: C 66,63; H 5,3.
Gef.: C 66,43; H 5,2.

Die obengenannte Mutterlauge der Blättchen scheidet beim Abkühlen eine halbfeste Masse aus, die zunächst mit verdünntem Ammoniak digeriert wird. Dabei geht die Hauptmenge in Lösung, nur ein geringer Rückstand bleibt auch in heißem Ammoniak ungelöst. In Natronlauge dagegen löst er sich glatt. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Mengen wurde von einer weiteren Verarbeitung Abstand genommen.

Auch der beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erhaltene Niederschlag ist noch nicht einheitlich. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser bleibt ein braun gefärbtes Produkt zurück, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Methylalkohol noch geringe Mengen der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure erhalten lassen. Beim Abkühlen der wässrigen Lösungen scheiden sich glänzende Blättchen ab, die sehr leicht in Methylalkohol löslich sind (1 : 4). Hieraus kristallisieren farblose, gut ausgeprägte Prismen vom Schmelzpunkt 253°, die nach ihrem Verhalten die 3, 4, 4′ Trimethoxy-2, 2′-ocidostilben-α′-karbonsäure darstellen. Die Ausbeute beträgt auch ca. 30%.

0,1644 g Subst.: 0,3932 g CO_2; 0,0717 g H_2O.
0,1118 g Subst.: 0,2386 g AgJ.

Für $C_{18}H_{16}O_6$:
Ber.: C 65,85; H 4,85; OCH_3 28,35.
Gef.: C 65,23; H 4,83; OCH_3 28,19.

Der Methylester dieser Säure wurde sowohl beim Methylierungsversuch mit Dimethylsulfat, wie beim Kochen der methylalkoholischen Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin er schwer löslich ist, gewinnt man ihn in reinem Zustande in Form von glänzenden, weißen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 182°.

0,1558 g Subst.: 0,3798 g CO_2; 0,0742 g H_2O.
Für $C_{19}H_{18}O_6$:
Ber.: C 66,66; H 5,30.
Gef.: C 66,49; H 5,32.

9. 3, 4, 6, 8-Tetramethoxyphenanthren.

1 g der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure wird mit 20 ccm Eisessig etwa 20 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Die Reaktionsmasse nimmt man mit verdünntem Ammoniak und Aether auf, trennt die beiden Schichten und dampft die ätherische Lösung nach Abfiltrieren einer Suspension und nach dem Trocknen über Kaliumkarbonat ein. Dabei, sowie bei wiederholtem Aufnehmen des Aetherrückstandes scheidet sich ein in Aether schwer lösliches Produkt ab, das mit der vorgenannten Suspension vereinigt und wie unten beschrieben weiterverarbeitet wird. Sobald sich der Aetherrückstand (ca. 0,3 g) als völlig leicht löslich in Aether erweist, nimmt man ihn mit wenig Alkohol auf und erwärmt mit 4 ccm $^1/_5$ normaler Pikrinsäurelösung. Das beim Abkühlen sich abscheidende dunkelrote Pikrat zeigt schon nach einmaligem Umkristallisieren den gleichen Schmelzpunkt 147° wie das

aus Morphothebain erhaltene Produkt. Eine Mischprobe mit diesem ergab keine Depression.

0,1057 g Subst.: 7,0 ccm N.

Für $C_{24}H_{21}N_3O_{11}$:
Ber.: N 7,95.
Gef.: N 7,85.

Das bei Zerlegung des Pikrates mit Ammoniak erhaltene Produkt geht unter 11 mm Druck bei 250—275° als hellgelbes Oel über, das bald erstarrt. Aus Methylalkohol (1 : 10) umkristallisiert, bildet das 3, 4, 6, 8 Tetramethoxyphenanthren glänzende Blättchen, die ebenso wie die Mischprobe mit dem Abbauprodukt des Morphothebains bei 108° schmelzen.

0,1092 g Subst.: 0,2891 g CO_2; 0,0588 g H_2O.

Für $C_{18}H_{18}O_4$:
Ber.: C 72,43; H 6,10.
Gef.: C 72,20; H 6,02.

Die vorerwähnte in Aether schwer lösliche Substanz, die nur geringe Kristallisationsfähigkeit zeigte, wurde zur Reinigung längere Zeit mit Alkohol ausgekocht, bis der Schmelzpunkt bei 200 -203° lag. Nach der Analyse liegt hier das Lakton der 3, 4, 6-Trimethoxy-8-oxyphenanthrenkarbonsäure vor.

0,1195 g Subst.: 0,3023 g CO_2; 0,0490 g H_2O.
0,1812 g Subst.: 0,3992 g AgJ.

Für $C_{18}H_{14}O_5$:
Ber.: C 69,67; H 4,55; OCH_3 30,00.
Gef.: C 69,00; H 4,58; OCH_3 29,10.

Diese Annahme findet durch die durch alkalisches Natron erfolgende Verseifung und nachfolgende Methylierung der hierbei entstehenden Trimethoxykarbonsäure ihre weitere Bestätigung.

Zur Verseifung wurde der Körper mit alkoholischem Natron eine Stunde lang gekocht, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag mehr entstand, dann wurde eine Probe angesäuert und ausgeäthert. Beim Eindampfen des Aethers schieden sich glänzende, gelbliche Prismen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Zersetzungspunkt 195° zeigten. Die Hauptmenge der alkalischen Lösung dagegen wurde mit Dimethylsulfat in der Wärme methyliert. Hierbei bildet sich der Methylester der Tetramethoxykarbonsäure, der aus der stark alkalischen Lösung kristallinisch ausfällt. Nach einmaligem Umkristallisieren ist er rein und zeigt den Schmelzpunkt 137°.

0,1130 g Subst.: 0,2793 g CO_2; 0,0521 g H_2O.

Für $C_{20}H_{20}O_6$:

Ber.: C 67,42; H 5,66.

Gef.: C 67,41; H 5,15.

Der gleiche Körper wurde durch Veresterung der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Er bildet sich ferner als Hauptprodukt bei der trockenen Destillation der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure neben dem ebenfalls obengenannten Lakton der Trimethoxyoxyphenanthrenkarbonsäure. In ganz geringer Menge entsteht bei der Destillation auch das Tetramethoxyphenanthren, jedoch gelang es nicht, es von dem Ester zu trennen.

Die Analyse des bei der Destillation der Tetramethoxyphenanthrenkarbonsäure erhaltenen Esters ergab folgende Zahlen:

0,1345 g Subst.: 0,3319 g CO_2; 0,0682 g H_2O.
Für $C_{20}H_{20}O_6$:
Ber.: C 67,42; H 5,66.
Gef.: C 67,30; H 5,67.

Die Versuche, den Ester zur Karbonsäure zu verseifen, gaben nur sehr geringe Ausbeuten. Selbst nach 20stündigem Kochen desselben mit alkoholischem Kali wurden nur 30—40 % reiner Säure erhalten, während der Rest als unveränderter Ester zurückgewonnen wurde.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt, Herrn Professor Dr. R. Pschorr meinen herzlichen Dank auszusprechen sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die fortgesetzte freundliche Unterstützung, die ich von ihm erfuhr.

Auch Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Fischer möchte ich an dieser Stelle für das mir bewiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Lebenslauf.

Ich — Georg Erwin Otto Knöffler — evangelischer Konfession, bin am 22. September 1889 zu Berlin als Sohn des Friseurs Albert Knöffler und seiner Ehefrau Petronilla geb. Gobiert geboren. Im Alter von 6 Jahren wurde ich in die Vorschule des Friedrich-Wilhelm-Gymnasiums zu Berlin aufgenommen. Nach Absolvierung derselben besuchte ich das genannte Gymnasium. Als im Nov. 1901 mein Vater nach längerem Leiden starb, übernahm die Mutter die Fortführung des Geschäftes und ich kam in Pension auf das Viktoria-Institut zu Falkenberg in der Mark. Hier erlangte ich Michaelis 1904 das Einjährig-Freiwilligenzeugnis. Da dieses Examen den Abschluß der dortigen Schule bildete, ging ich auf das Berliner Dorotheenstädtische Realgymnasium über, das ich Michaelis 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Unmittelbar darauf bezog ich die Universität Berlin, um Chemie zu studieren. Ich arbeitete erst halbtägig, dann ganztägig im Laboratorium des 1. chemischen Institutes und war dort im Wintersemester 1908/09 Famulus. Ostern 1909 bestand ich das praktische und anorganisch-mündliche, August desselben Jahres das organische Verbandsexamen. Gleich nach den Michaelis-Ferien begann ich meine Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. R. Pschorr, die ich Weihnachten 1910 beendigte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Blasius, Diels, E. Fischer, Gabriel, Hahn, Knoblauch, Leuchs, Nernst, Pschorr, Riehl, Rubens, Sachs, Schwendener, Stock, Wichelhaus.

Ihnen allen sage ich hiermit meinen besten Dank.